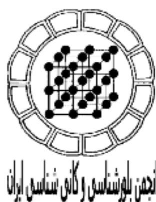
مجله بلورشناسی و کانی شناسی ایران

سال بیست و چهارم، شمارۀ چهارم، زمستان ۹۵، از صفحۀ ۷۷۹ تا ۷۸۸



اثر دمای کلسینه بر خواص ساختاری نانوذرات ZrO_2 تهیه شده به روش سل ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین

محبوبه سادات نوری[۱]، احمد کمپانی[*۱]، غلامحسین خرمی[۲]، علی خرسند زاک[۳]

۱- گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، ایران

۲- گروه فیزیک، دانشکده علوم پایه، دانشگاه بجنورد، بجنورد، ایران

۳- آزمایشگاه نانوتکنولوژی، مجتمع آموزش عالی فنی و مهندسی اسفراین، اسفراین، ایران

(دریافت مقاله: ۹۵/۲/۲۷، نسخه نهایی: ۹۵/۴/۱۵)

چکیده: در این پژوهش، نانوذرات ZrO_2 (زیرکونیا) به روش سل ژل اصلاح شده در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سنتز شدند. اکسی نیترات زیرکونیوم به عنوان تامین کننده زیرکونیوم، ژلاتین به منظور عامل پلیمریزاسیون و پایدار کننده و نیز آب مقطر به عنوان حلال مورد استفاده قرار گرفتند. ساختار بلوری پودرها به روش پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون- هال (W-H) براورد شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) از نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد، اندازه‌ی میانگین ذرات را به ترتیب در حدود ۱۰ و ۳۲ نانومتر نشان داد. تحلیل بیناب تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR) در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۴۰۰۰ بر سانتی‌متر، نتایج طیف پراش پرتو ایکس را تایید کرده و نشان می‌دهد که نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تک میلی هستند.

واژه‌های کلیدی: *نانوذرات ZrO_2؛ ژلاتین؛ سل ژل؛ ویلیامسون- هال.*

مقدمه

در سال‌های اخیر بین سرامیک‌های پرکاربرد، اکسید زیرکونیوم یا زیرکونیا به سبب ویژگی‌های منحصر به فرد از جمله پایداری گرمایی بالا، رسانندگی گرمایی پایین به همراه ضریب انبساط گرمایی بالا، دیرگدازی (با نقطه ذوب ۲۹۸۳ درجه‌ی کلوین)، خواص مکانیکی خوب، گاف نواری انرژی بزرگ (حدود 5 eV)، ثابت دی الکتریک بالا و مقاومت شیمیایی بسیار خوب توجه روزافزونی را به خود جلب کرده است [۱-۴]. زیرکونیا یک بس بلور است که در سه فاز تک‌میلی، چارگوشی و مکعبی متبلور می‌شود که به شرایط سنتز، ناخالصی و دمای تکلیس بستگی دارد [۵]. در دمای اتاق و فشار جو، بیشترین فاز پایدار زیرکونیا ساختار بلوری تک‌میلی است که در دمای K ۱۴۷۸ به صورت ترمودینامیکی به ساختار پایدار چارگوش تغییر فاز می‌دهد. این تغییر فاز برگشت‌پذیر با تراکم ۳ تا ۵ درصد شبکه همراه است [۱، ۶]. در ۲۶۵۰K ساختار چارگوش به ساختار مکعبی فلوریت کلسیم تغییر می‌کند. نانوذرات زیرکونیا به دلیل خواص بسیار خوب مکانیکی، شیمیایی، الکتریکی، مغناطیسی و اپتیکی، که در حالت حجیم و توده‌ای آن مشاهده نمی‌شود، به طور گسترده در کاتالیزورها و صنعت الکترونیک، رنگدانه‌ها، حسگرهای شیمیایی، پیل‌های سوختی اکسیدی، سرامیک‌های دیرگداز و مواد نرم مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷-۱۰].

روش‌های متداول سنتز نانوذرات زیرکونیا عبارتند از گرماب [۹]، سل‌ژل [۱۱]، واکنش حالت جامد [۱۲]، هم‌رسوبی [۱۳]، ریزپوشش [۱۴]، سونوشیمیایی [۱۵] و روش احتراق محلول [۱۶]، که بین این روش‌ها روش سل ژل به دلیل کنترل خوب اندازه‌ی ذرات، توزیع یکنواخت ذرات، هزینه‌ی پایین

*نویسنده مسئول، تلفن: ۰۹۱۵۳۱۳۱۳۶۶، نمابر: ۰۵۱۳۸۸۰۷۱۵۲، پست الکترونیکی: kompany@um.ac.ir

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

و سادگی آن بیشتر مورد توجه بوده است.

در این پژوهش، نانوذرات زیرکونیا به روش سل- ژل اصلاح شده در دماهای تکلیس ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد سنتز شدند. خواص ساختاری نمونه‌های سنتز شده با استفاده از پراش پرتو ایکس و طیف تبدیل فوریه فروسرخ و نیز ریخت، شکل و اندازه‌ی متوسط نانوذرات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی مورد بررسی قرار گرفت.

کارهای آزمایشگاهی

برای تهیه نانوپودر زیرکونیا (ZrO_2)، به روش سل- ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین، از پیش‌ماده‌های اکسی نیترات زیرکونیوم ($ZrO(NO_3)_2.6H_2O$) با درصد خلوص ۹۹٪ (Sigma Aldrich) به عنوان خاستگاه زیرکونیوم، ژلاتین پوست گاوی نوع B (Sigma Aldrich) به عنوان عامل پلیمریزاسیون و پایدارکننده و آب مقطر به عنوان حلال استفاده شد. ژلاتین نسبت به ماده‌ی نهایی با نسبت دو به یک (۲:۱) انتخاب شد. این ماده به سبب داشتن گروه‌های آلی فراوان از طریق جفت الکترون‌های پیوندی اتم اکسیژن با کاتیون‌های فلزی، پیوند برقرار کرده و مانع نزدیک شدن بیش از حد کاتیون‌ها به هم و جمع‌شدن ذرات می‌شود. ژلاتین مورد استفاده علاوه بر کنترل خوب اندازه‌ی ذرات مشکل زیست تخریبی نیز ندارد.

برای تهیه ۳ گرم نانوذره ZrO_2، مقدار ۸٫۲۶ گرم اکسی نیترات زیرکونیوم را در ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر حل کرده تا محلول همگنی به دست آمد. همزمان با آن ۶ g ژلاتین در ml ۳۰ آب مقطر در دمای ۴۰-۵۰°C حل گردید. محلول آبی اکسی نیترات زیرکونیوم به محلول آبی ژلاتین در دمای ۸۰°C اضافه و در همین دما به مدت حدود ۱۰ ساعت در حمام روغن هم زده شد، به طوری که ژل زرد رنگی به دست آمد. سپس ژل تولید شده به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۶۰°C در آون خشک و در نهایت در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد با شیب دمایی ۴ درجه بر دقیقه به مدت ۴ ساعت تکلیس شد. نمودار گردش کار سنتز نانوذرات ZrO_2 در شکل ۱ ارائه شده است.

نانوذرات ZrO_2 به کمک پراش پرتو ایکس (Philips, X'pert, CuKα)، میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (CM120, Philips) و بیناب تبدیل فوریه فروسرخ (AFQ0300897) مشخصه‌یابی شدند. از این به بعد برای سادگی، نمونه‌های تهیه شده در دمای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب با نمادهای Z6، Z8، Z10 و Z12 نشان داده می‌شوند.

بحث و بررسی

پراش پرتو ایکس (XRD)

طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌های سنتز شده در چهار دمای متفاوت در گستره 2θ برابر ۲۰ تا °۸۰ در شکل ۲ آورده شده است. با بررسی طیف‌های XRD نمونه‌های همنهشت شده مشخص شد که تمام نمونه‌ها دارای ساختار بلوری بدون هیچ قله اضافی هستند. نمونه‌ی Z6 با قله اصلی پراش در ۳۰٫۲° = 2θ مربوط به صفحات (۱۰۱) با فاز چارگوشی مربوط به کارت پرتو ایکس استاندارد (Powder Diffraction Files) به شماره JCPD, ۸۰-۲۱۵۵ است. ساختار نمونه‌ی Z8 شامل هر دو فاز چارگوشی و تک‌میلی است که به ترتیب با کارت‌های پرتو ایکس استاندارد با شماره‌های JCPD, ۸۰-۲۱۵۵ و JCPD, ۰۷-۰۳۴۳ همخوانی دارند. با افزایش دمای تکلیس به ۱۰۰۰ برای نمونه‌ی Z10، چنانکه در شکل ۲ دیده می‌شود، فاز چارگوشی تقریباً حذف و فاز عمده ساختار تک میلی است. ساختار نمونه‌ی Z12 به صورت تک‌میلی با قله‌های اصلی پراش در °۲۸٫۲ و °۳۱٫۵ متناظر با صفحات (۱۱۱) و (۱۱۱-) می‌باشد. بنابراین با افزایش دمای تکلیس، فاز چارگوشی به تدریج به فاز تک‌میلی تغییر یافته است. برای براورد کیفی میزان حضور فاز چارگوشی و تک‌میلی ZrO_2 در نمونه‌های تکلیس شده در دمای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتیگراد می‌توان از روابط زیر برای تعیین درصد این دو فاز استفاده کرد [۱۷]:

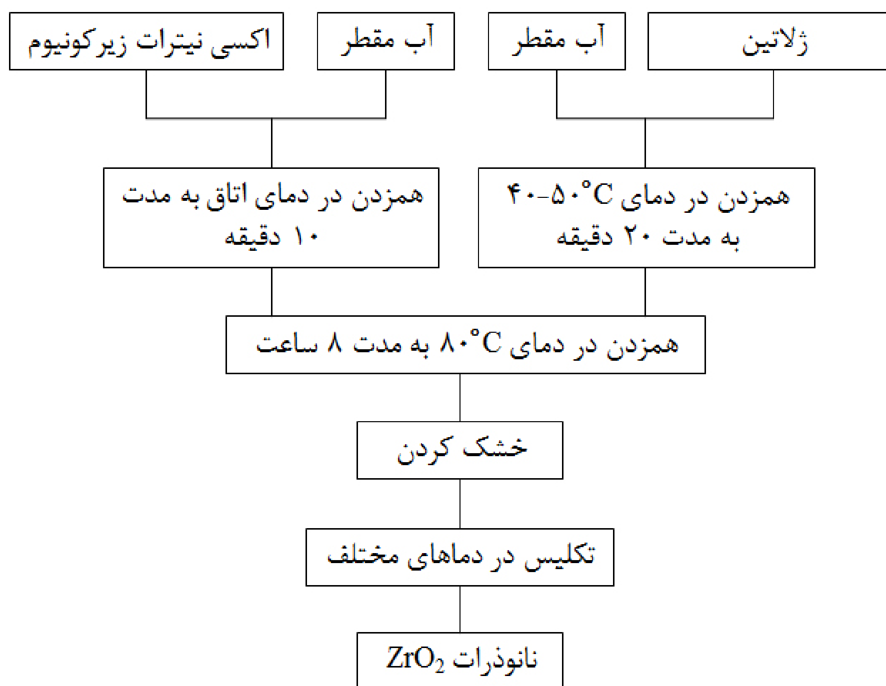
$$x_t = \frac{I_t(101)}{I_m(111)+I_m(-111)+I_t(101)} \quad , \quad x_m = \frac{I_m(111)+I_m(-111)}{I_m(111)+I_m(-111)+I_t(101)} \qquad (۱)$$

که I_t(۱۰۱) شدت کل قله‌ی پراش اصلی فاز بلوری چارگوشی و I_m(۱۱۱) و I_m(۱۱۱-) شدت کل قله‌های پراش اصلی فاز بلوری تک‌میلی می‌باشد. نمودار درصد فاز نمونه‌های سنتز شده در شکل ۳ نشان داده شده است.

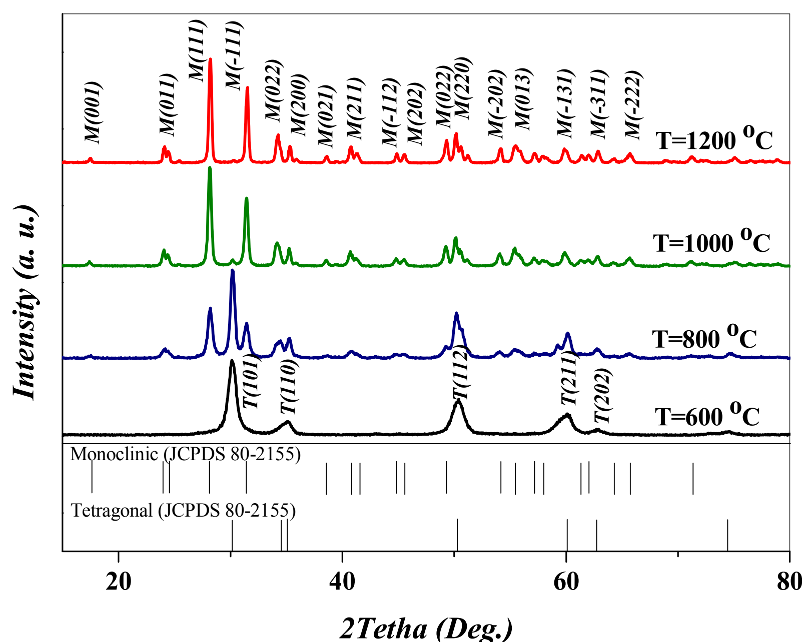
علاوه بر این، با افزایش دمای تکلیس شدت قله‌ها افزایش یافته و از پهنای قله‌ها کاسته شده است که این دلالت بر افزایش اندازه‌ی نانوذرات با زیاد شدن دمای تکلیس دارد

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

[۱۱، ۱۸]. پایداری فاز چارگوشی در دماهای پایین می‌تواند به سبب وجود تهی‌جاهای اضافی اکسیژن در اندازه‌ی نانو باشد. در شکل ۴، افزایش شدت قله‌های اصلی و کاهش پهنای آن‌ها را با افزایش دمای تکلیس نشان می‌دهد. میانگین اندازه‌ی بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و نیز روش ویلیامسون- هال، با به‌کارگیری داده‌های XRD، محاسبه شد [۱۹].

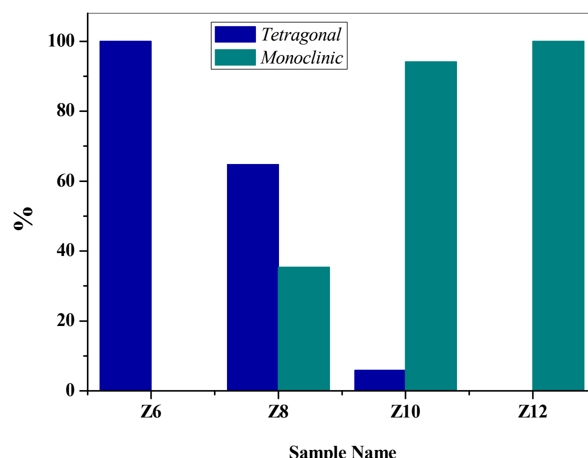


شکل ۱ نمودار گردش کار سنتز نانوذرات ZrO_2 به روش سل- ژل اصلاح شده.

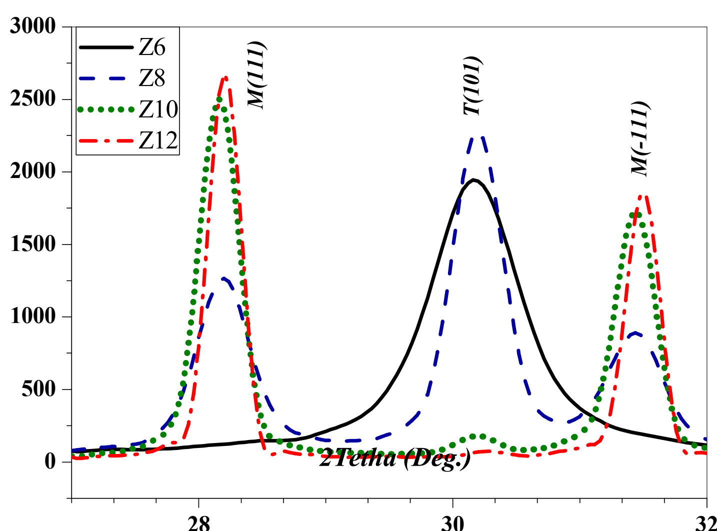


شکل ۲ طرح پراش پرتو ایکس (XRD) نانوذرات ZrO_2 در دماهای تکلیس متفاوت.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]



شکل۳ نمودار درصد دو فاز چارگوشی و تک میلی موجود در نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در چهار دماهای متفاوت.



شکل۴ قله‌های اصلی دو فاز چارگوشی و تک‌میلی نانوذرات ZrO_2 سنتز شده.

فرمول شرر

اندازه میانگین بلورک‌ها با استفاده از قله‌ی اصلی طیف XRD، با استفاده از فرمول شرر، بر پایه‌ی رابطه زیر براورد می‌شود:

$$D=\frac{k\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (۲)$$

که در آن D اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها بر حسب نانومتر (nm)، k ثابتی است که به شکل ذرات بستگی دارد و بین ۰/۹۴ تا ۱ است که در اینجا ۰/۹۴ در نظر گرفته شد، λ طول موج پرتو ایکس به کار گرفته شده (۱/۵۴۰۶ Å برای CuKα)، θ زاویه برگ و β پهنای متوسط در نیم ارتفاع بیشینه قله بر حسب رادیان است.

روش ویلیامسون - هال

دو عامل اصلی، اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها و کرنش شبکه در پهن شدن قله‌های برگ نقش دارند که با استفاده از روش ویلیامسون- هال (W-H) می‌توان هر دو عامل را محاسبه کرد. در این روش، از چندین قله‌ی پراشی استفاده می‌شود و بر این فرض استوار است که پهنای انتگرالی یک قله‌ی پراشی با مجموع پهنای انتگرالی مؤلفه‌های لورنسی (β_L) و گوسی (β_G) آن برابر است. به عبارت ساده‌تر پهنای یک قله براگ با مجموع پهن‌شدگی مربوط به اندازه‌ی ذرات و کرنش موجود در شبکه برابر است که در نتیجه

$$\beta = \beta_L + \beta_G \qquad (۳)$$

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \quad (۴)$$

$$\beta\cos\theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon\sin\theta \quad (۵)$$

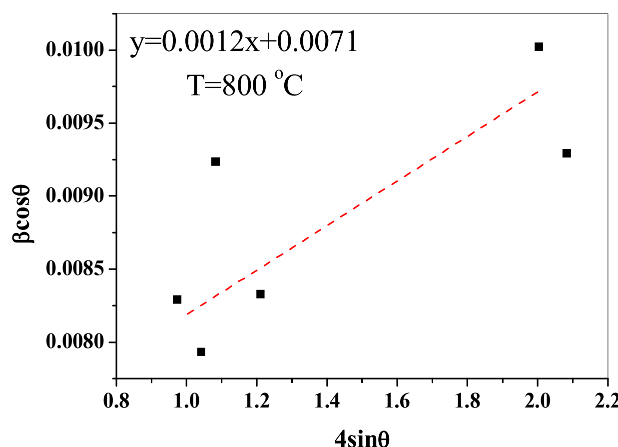
که ε کرنش موجود در شبکه‌ی مورد نظر و پارامترهای دیگر پارامترهای موجود در فرمول شرر هستند. با رسم نمودار βcosθ بر حسب ۴sinθ و برازش خطی نقاط، با استفاده از شیب و عرض از مبدأ خط برازش شده، می‌توان به ترتیب کرنش و اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها را به دست آورد. نمودار مربوط به نمونه‌ها در شکل ۵ آورده شده و نتایج به دست آمده برای اندازه‌ی متوسط بلورک‌ها در جدول ۱ خلاصه شده است.

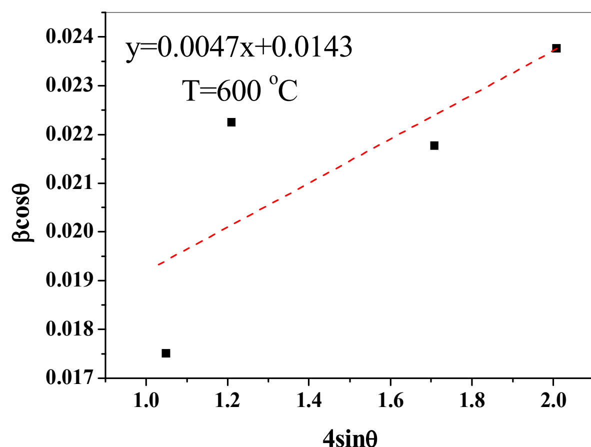
همانگونه که در این جدول مشاهده می‌شود، کرنش موجود در شبکه سبب شده است تا شبکه منبسط شده و نسبت به داده‌های حاصل از فرمول شرر یک جابجایی تقریباً یکسان داشته باشد. در نتیجه اندازه‌ی میانگین بلورک‌های محاسبه شده از روش ویلیامسون- هال نسبت به فرمول شرر به اندازه‌ی تقریباً مشخصی بزرگ‌تر به دست آمدند (شکل ۶). با توجه به جدول ۱ ملاحظه می‌شود که با افزایش دمای تکلیس، کرنش موجود در نمونه‌ها کاهش یافته است.

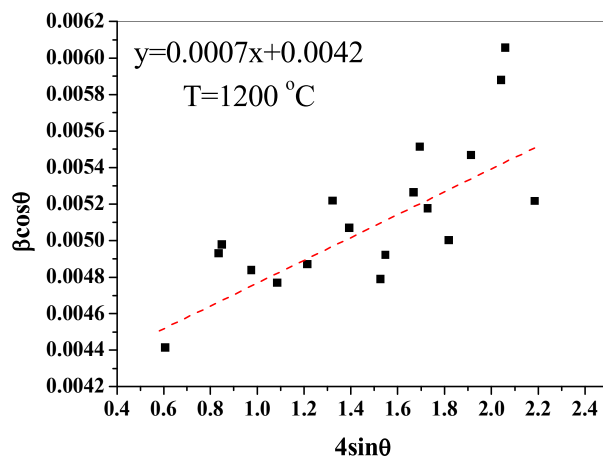
برای محاسبه‌ی انرژی فعال‌سازی (Q; kJ/mol) رشد دانه‌های نانوذرات ZrO_2 سنتز شده از رابطه‌ی زیر استفاده شد:

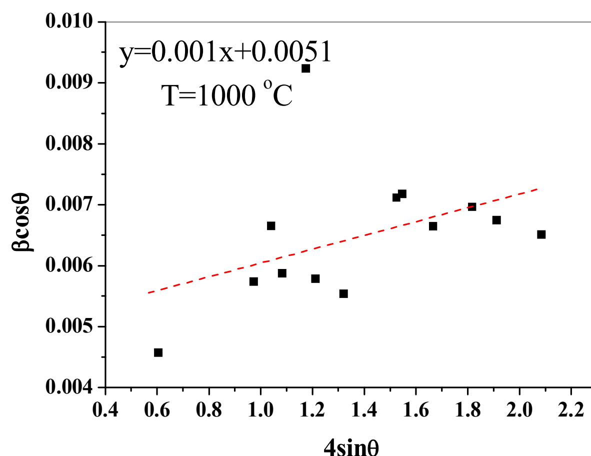
$$D_t = D_0 e^{-Q/RT} \quad (۵)$$

که در این رابطه D_0 و D_t به ترتیب اندازه میانگین بلورک‌های اولیه و نهایی، R ثابت گازها و T دمای تکلیس است [۲۰]. شکل ۷ نمودار $Ln(D_t)$ را بر حسب 1/T برای نانوذرات زیرکونیا سنتز شده را نشان می‌دهد، از شیب این نمودار می‌توان انرژی فعال‌سازی رشد دانه‌ها را محاسبه کرد، که در حدود ۲۱ kJ/mol به دست آمد.









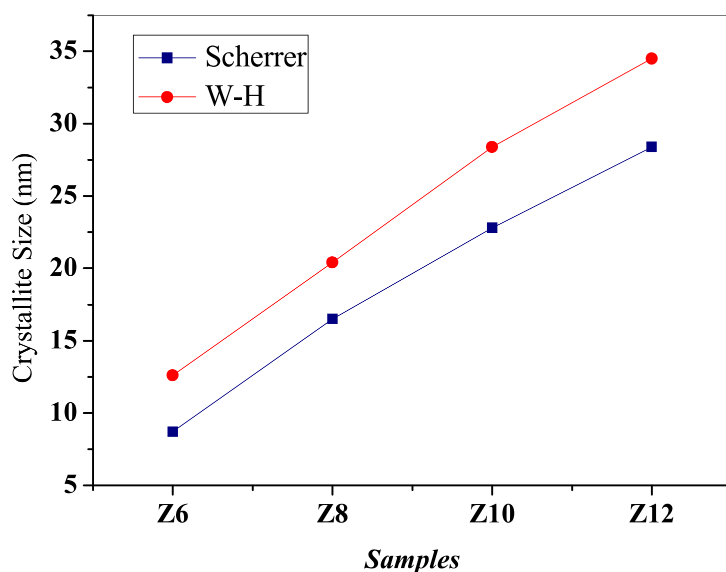
شکل۵ نمودار مربوط به روش ویلیامسون- هال برای تعیین اندازه نانوذرات ZrO_2 سنتز شده در چهار دمای متفاوت.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

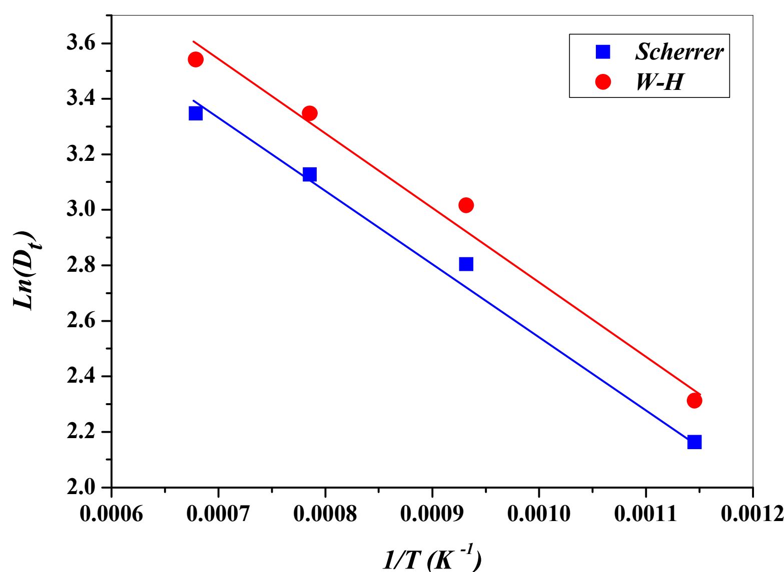
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

جدول۱ اندازه‌ی بلورک‌های به دست آمده از فرمول شرر و روش ویلیامسون هال، کرنش و ساختار نمونه‌های سنتز شده.

نمونه	فرمول شرر	روش ویلیامسون-هال		ساختار	گروه فضایی	ثابت شبکه (nm)
	D(nm)	D(nm)	$\varepsilon\times10^{-3}$			
Z6	۸/۷	۱۰/۱	۴/۷	چارگوش	$P4_2/nmc$	$a = b =$ ۳/۶۴ $c =$ ۵/۲۷
Z8	۱۶/۵	۲۰/۴	۱/۲	چارگوش/تک میل		
Z10	۲۲/۸	۲۸/۴	۱/۰	چارگوش/تک میل	$P2_1/c$	$a =$ ۵/۱۴۵ $b =$ ۵/۲۰۷ $c =$ ۵/۳۱۱
Z12	۲۸/۴	۳۴/۵	۰/۷	تک میل		

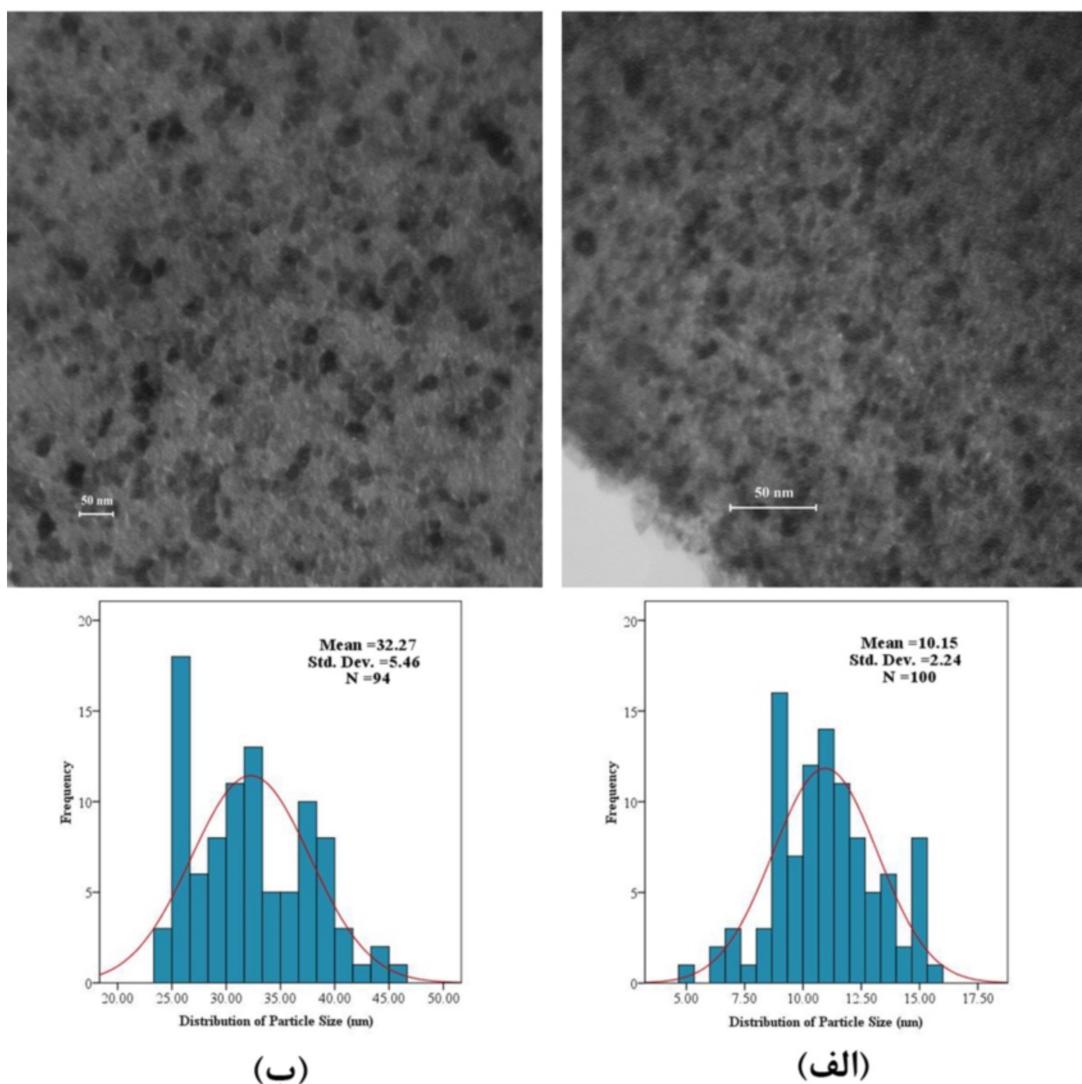


شکل۶ نمودار اندازه‌ی میانگین بلورک‌ها با استفاده از فرمول شرر و روش ویلیامسون- هال.



شکل۷ نمودار $Ln(D_t)$ بر حسب 1/T برای نانوذرات زیرکونیای سنتز شده.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]
[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]



شکل۸ تصاویر میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) و نمودار ستونی نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در الف) ۶۰۰°C و ب) ۱۲۰۰°C.

میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM)

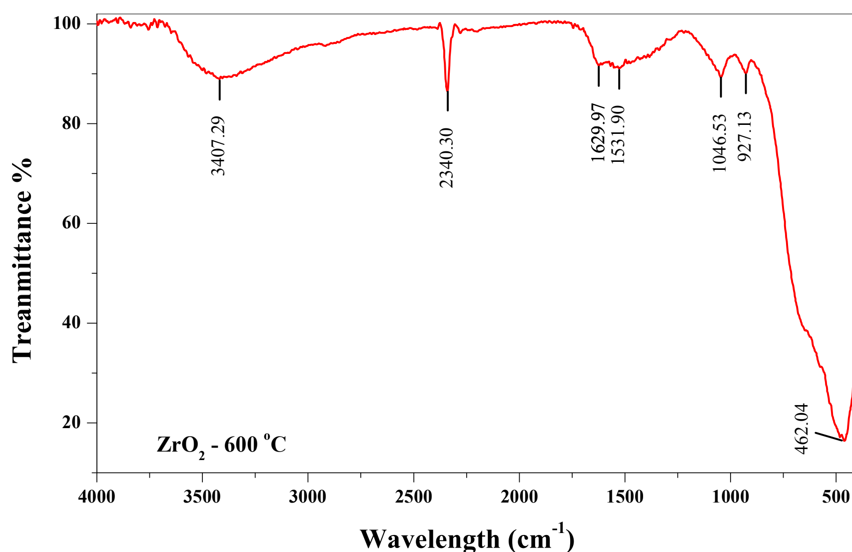
به منظور بررسی ریخت نانوذرات سنتز شده، تعیین اندازه‌ی میانگین ذرات و نیز چگونگی توزیع آن‌ها از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی استفاده شد. تصاویر TEM و نمودار ستونی توزیع اندازه‌ی ذرات نمونه‌های Z6 و Z12 در شکل ۸ نشان داده شده‌اند. میانگین اندازه‌ی نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در دمای ۶۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب ۱۰ و ۳۲ نانومتر می‌باشد و نیز توزیع ذرات تقریباً به صورت یکنواخت است. نانوذرات ZrO_2 با اندازه‌ی میانگین ۱۰ نانومتر ذرات به طور کامل در فاز چارگوشی هستند. این مقدار برای نمونه‌ی Z6 همخوانی خوبی با مقدار اندازه‌ی بحرانی گزارش شده (زیر ۱۰ نانومتر) برای فاز پایدار چارگوشی نانوذرات زیرکونیا در دماهای پایین دارد[۱۸].

طیف تبدیل فوریه فروسرخ (FT-IR)

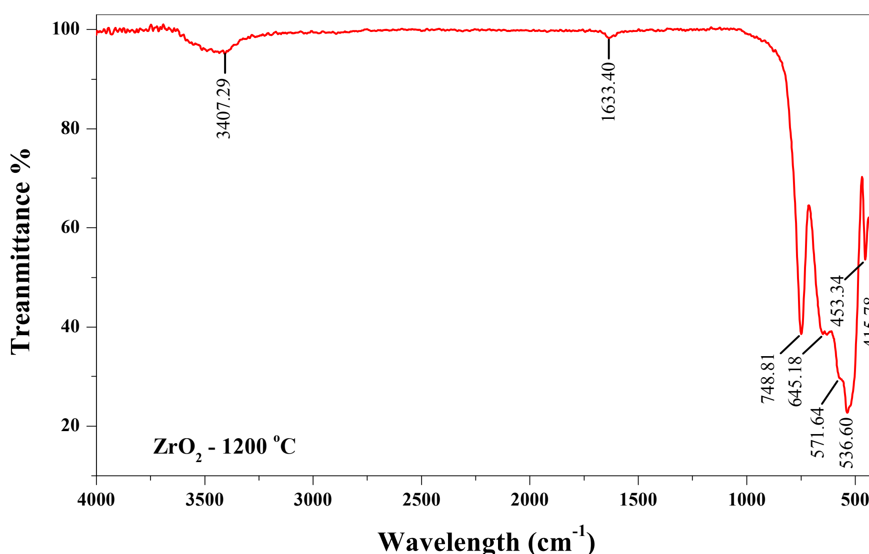
بیناب‌های FTIR وابسته به نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰ درجه‌ی سانتی‌گراد به ترتیب در شکل‌های ۹ و ۱۰ ارائه شده است. قله‌های موجود در عدد موج‌های ۱۶۰۰ و ۳۴۰۰cm^{-1} به ترتیب وابسته به مدهای ارتعاشی مولکول‌های آب و گروه‌های هیدروکسیل هستند که نشان‌دهنده‌ی جذب آب در سطح نانوذرات سنتز شد، است. در بیناب FTIR، در گستره‌ی ۴۰۰ تا ۸۰۰cm^{-1}، برای نمونه تکلیس شده در دمای ۶۰۰°C یک قله ارتعاشی به همراه شانه در حوالی ۴۷۰cm^{-1} مشاهده می‌شود، در حالی که در همین

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]
[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

گستره بسامدی، برای نمونه‌ی Z12 چندین قله‌ی ارتعاشی وجود دارد. مدهای ارتعاشی مشاهده شده در گستره‌ی ۵۰۰ تا ۸۰۰cm^{-1} بیناب FTIR نمونه‌ی تکلیس شده در ۱۲۰۰°C نشان‌دهنده‌ی فاز تکمیلی نانوذرات ZrO_2 است. نتایج به دست آمده از بیناب‌های FTIR نمونه‌ها نتایج حاصل بیناب پراش ایکس را تایید کرده و نشان می‌دهد که نمونه‌های تکلیس شده در دماهای ۶۰۰ و ۱۲۰۰°C به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تکمیلی هستند.



شکل۹ بیناب تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در ۶۰۰°C.



شکل۱۰ بیناب تبدیل فوریه فروسرخ نانوذرات ZrO_2 تکلیس شده در ۱۲۰۰°C.

برداشت

نانوذرات زیرکونیا به روش سل ژل اصلاح شده در محیط ژلاتین در دماهای ۶۰۰، ۸۰۰، ۱۰۰۰ و ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شدند. از تحلیل بیناب XRD معلوم شد که ساختار غالب Z6 فاز چارگوشی و با افزایش دما این فاز به تدریج به فاز تکمیلی تبدیل و نمونه‌ی Z12 به طور کامل دارای ساختار تکمیلی است. نتایج نشان دادند که با افزایش دما از ۶۰۰ تا ۱۲۰۰°C، اندازه میانگین بلورک‌های به دست آمده از فرمول شرر از ۸٫۵ تا

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

۲۸٫۴ نانومتر و در روش W-H از ۱۰٫۱ تا ۳۴٫۵ نانومتر افزایش یافته است. انرژی فعال‌سازی رشد دانه‌های نانوذرات ZrO_2 در حدود ۲۱ kJ/mol به دست آمد. تصاویر TEM مشخص کرد که اندازه‌ی میانگین ذرات نمونه‌های Z6 و Z12 به ترتیب حدود ۱۰ و ۳۲ نانومتر است. نتایج بیناب‌های FT-IR نشان می‌دهد که نمونه‌های Z6 و Z12 به ترتیب دارای ساختار چارگوشی و تک‌میلی بوده که با نتایج حاصل از تحلیل پراش پرتو ایکس همخوانی دارد.

مراجع

[1] Goharshadi E.K., Hadadian M., *"Effect of calcination temperature on structural, vibrational, optical, and rheological properties of zirconia nanoparticles",* Ceramics International, 38 (2012) 1771-1777.

[2] Torabmostaedi H., Zhang T., Foot P., Dembele S., Fernandez C., *"Process control for the synthesis of ZrO_2 nanoparticles using FSP at high production rate",* Powder Technology, 246 (2013) 419-433.

[3] Channu V.R., Kalluru R.R., Schlesinger M., Mehring M., Holze R., *"Synthesis and characterization of ZrO_2 nanoparticles for optical and electrochemical applications",* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 386 (2011) 151-157.

[4] Wang X., Zhai B., Yang M., Han W., Shao X., *"ZrO_2/CeO_2 nanocomposite: Two step synthesis, microstructure, and visible-light photocatalytic activity",* Materials Letters, 112 (2013) 90-93.

[5] Eltejaei H., Towfighi J., Bozorgzadeh H.R., Omidkhah M.R., Zamaniyan A., *"The influence of preparation conditions on ZrO_2 nanoparticles with different PEG–PPG–PEG surfactants by statistical experimental design",* Materials Letters, 65 (2011) 2913-2916.

[6] Kuwabara A., Tohei T., Yamamoto T., Tanaka I., *"Ab initio lattice dynamics and phase transformations of ZrO_2",* Physical Review B, 71 (2005) 064301.

[7] Sreethawong T., Ngamsinlapasathian S., Yoshikawa S., *"Synthesis of crystalline mesoporous-assembled ZrO_2 nanoparticles via a facile surfactant-aided sol–gel process and their photocatalytic dye degradation activity",* Chemical engineering journal, 228 (2013) 256-262.

[8] Gnanamoorthi K., Balakrishnan M., Mariappan R., Kumar E.R., *"Effect of Ce doping on microstructural, morphological and optical properties of ZrO_2 nanoparticles",* Materials Science in Semiconductor Processing, 30 (2015) 518-526.

[9] Tahir M.N., Gorgishvili L., Li J., Gorelik T., Kolb U., Nasdala L., Tremel W., *"Facile synthesis and characterization of monocrystalline cubic ZrO_2 nanoparticles",* Solid State Sciences, 9 (2007) 1105-1109.

[10] Shi T., Cai Y., Liu L., Zhou X., "*Formation process of m- ZrO_2 nanoparticles by the oil/water interface method combined with seeding technique",* Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 469 (2015) 83-92.

[11] Lin C., Zhang C., Lin J., *"Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO_2 powders prepared via the Pechini-type sol-gel process",* The Journal of Physical Chemistry C, 111 (2007) 3300-3307.

[12] Maitre A., Lefort P., *"Solid state reaction of zirconia with carbon",* Solid State Ionics, 104 (1997) 109-122.

[13] Wang S., Li X., Zhai Y., Wang K., *"Preparation of homodispersed nano zirconia",* Powder technology, 168 (2006) 53-58.

[14] Tai C.Y., Hsiao B.-Y., Chiu H.-Y., *"Preparation of silazane grafted yttria-stabilized zirconia nanocrystals via water/CTAB/hexanol reverse microemulsion",* Materials Letters, 61 (2007) 834-836.

[15] Meskin P.E., Ivanov V.K., Barantchikov A.E., Churagulov B.R., Tretyakov Y.D., *"Ultrasonically assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline ZrO_2, TiO_2, $NiFe_2O_4$ and $Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ powders",* Ultrasonics sonochemistry, 13 (2006) 47-53.

[16] Ravichandran A., Pushpa K.C.S., Ravichandran K., Karthika K., Nagabhushana B., Mantha S., Swaminathan K., *"Effect of Al doping on the structural and optical properties of ZrO_2 nanopowders synthesized using solution combustion method",* Superlattices and Microstructures, 75 (2014) 533-542.

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

[17] Kumar S., Bhunia S., Ojha A.K., *"Effect of calcination temperature on phase transformation, structural and optical properties of sol–gel derived ZrO_2 nanostructures",* Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 66 (2015) 74-80.

[18] Garvie R.C., *"The occurrence of metastable tetragonal zirconia as a crystallite size effect",* The journal of physical chemistry, 69 (1965) 1238-1243.

[19] Zak A.K., Majid W.A., Abrishami M.E., Yousefi R., *"X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods",* Solid State Sciences, 13 (2011) 251-256.

[20] Shukla S., Seal S., Vij R., Bandyopadhyay S., "Reduced activation energy for grain growth in nanocrystalline yttria-stabilized zirconia", Nano letters, 3 (2003) 397-401.

[DOR: 20.1001.1.17263689.1395.24.4.13.1]

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-04-18]